

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 126.413

N° 1.543.109

Classification internationale : C 08 f//H 01 b

Composition durcissable chargée à base de polyéthylène, et conducteurs électriques isolés avec une telle composition.

Société dite : GENERAL ELECTRIC COMPANY résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

Demandé le 30 octobre 1967, à 16^h 1^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 9 septembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 42 du 18 octobre 1968.)



(2 demandes de brevets déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 2 novembre 1966 : la 1^{re}, sous le n° 591.414, au nom de M. Burton Thornley MACKENZIE, Jr. ; la 2^e, sous le n° 591.415, au nom de M. Joseph Elwood BETTS.)

L'invention concerne des compositions durcissables chargées à base de polyéthylène, et elle a plus particulièrement pour objet de telles compositions utilisables pour l'isolement, et des câbles et fils électriques revêtus d'un tel isolant.

Des compositions à base de polyéthylène temodurcissables ou transversalement réticulées sont bien connues et ont été utilisées sur une vaste échelle, plus spécialement pour constituer des matériaux isolants pour fils et câbles conducteurs. Dans la fabrication classique de fils et câbles utilisant de tels matériaux isolants, une charge et d'autres agents d'addition sont incorporés au polyéthylène, le mélange étant ensuite appliqué sur un conducteur métallique comme revêtement isolant, puis durci pour former un revêtement thermodurcissable transversalement réticulé. Les propriétés physiques et les caractéristiques de comportement de l'isolement dépendent principalement de l'application envisagée, et l'on fait varier les modes opératoires de préparation du mélange selon les propriétés exigées.

Dans des applications relatives à des câbles de transport de force sous des tensions relativement élevées, on exige une haute stabilité électrique à l'état humide ou mouillé que l'on mesure conformément à une méthode d'essai spécifiée par les Underwriter's Laboratories dans leurs *Standards for Safety, Rubber Insulated Wires and Cables* (Normes pour fils et câbles de sécurité isolés au caoutchouc), U.L. 44, 6^e édition. Dans cet essai, on coupe un échantillon de câble de 15,55 m de longueur que l'on dénude sur une longueur de 25,4 mm à chaque extrémité. On immerge 15,24 m de ce câble dans de l'eau à 75 °C, avec des conducteurs de 152 mm s'étendant au-dessus de la surface de l'eau. On applique une tension en courant alternatif de 600 volts, et l'on mesure la résistance électrique de l'isolement à la fin d'une période de vingt-quatre heures, après sept jours, et ensuite tous les sept jours. Dans ces conditions, avec des câbles

de transport de force destinés à supporter des charges d'au moins 600 volts, il convient que l'isolement présente une haute résistance électrique pendant la période d'essai qui peut se prolonger pendant plusieurs semaines. En outre, il convient que l'isolement présente une capacitance inductive spécifique relativement constante et un facteur de puissance relativement constant, ces caractéristiques étant mesurées conformément aux prescriptions de l'Insulated Power Cable Engineers Association (I.P.C.E.A.), Essais EM 60 et EM 1 000.

Une composition isolante à base de polyéthylène transversalement réticulée qui contient une charge n'ayant pas reçu de traitement spécial manifeste une rapide dégradation en ce qui concerne la résistance électrique d'isolement. Cette dégradation entraîne à son tour une augmentation indésirable de la capacitance inductive spécifique et du facteur de puissance, avec pour résultat de plus fortes pertes électriques et un chauffage et une défaillance localisés du diélectrique.

Un polyéthylène qui est transversalement réticulé possède un certain niveau de tolérance à l'égard d'une substance de charge, et un pouvoir de retarder la flamme relativement faible. En outre, un polyéthylène transversalement réticulé ne peut être traité qu'à des vitesses modérées qui peuvent nécessiter l'établissement de parois isolantes relativement épaisses ou peuvent entraîner un gaspillage. En conséquence, des produits perfectionnés remédiant jusqu'à un certain point à divers inconvénients ont été mis au point en utilisant un mélange à base de copolymère et/ou en utilisant des charges spéciales ou traitées. Toutefois, les exigences de la technique demandant des propriétés électriques encore supérieures n'ont jusqu'à présent pas été satisfaites.

De plus, des fils conducteurs destinés au transport de courants sous des tensions relativement basses, c'est-à-dire inférieures à 300 volts, posent des problèmes additionnels en raison de la dimension

8 210718 7

relativement petite des fils, et plus spécialement en raison de la nécessité d'utiliser une paroi isolante aussi mince que possible. Par exemple, il n'a, jusqu'à présent, pas été possible de fabriquer un isolement contenant une forte proportion de polyéthylène chimiquement transversalement réticulé pour un fil conducteur avec une épaisseur de paroi inférieure à 0,8 mm sans utiliser une tresse ou une gaine. Si l'on omet une tresse ou une gaine lors de la construction du fil, son isolement ne présente pas des caractéristiques suffisantes de résistance physique et de retard de transmission d'une flamme pour satisfaire aux exigences très sévères établies par les Underwriter's Laboratories. D'autre part, la fabrication de tels produits en fils à mince paroi isolante avec une tresse ou une gaine exige beaucoup de temps et est donc plus coûteuse.

La présente invention a pour but de réaliser une composition de matière spécialement intéressante pour constituer des compositions isolantes pour fils et câbles présentant des caractéristiques de fonctionnement et des propriétés physiques et électriques améliorées, spécialement à des températures élevées, et qui est encore plus particulièrement intéressante pour l'isolement de câbles de transport de force. D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture du complément de description qui suit.

Conformément à l'aspect le plus large de la présente invention, il est prévu une composition comprenant :

1° Un polymère durcissable contenant des dérivés éthyléniques;

2° Un agent durcisseur; et

3° Une charge choisie parmi le groupe constitué par le silicate d'aluminium, l'oxyde d'aluminium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium et des mélanges de ces substances, ladite charge étant traitée par un alcoxy-silane.

Lors de la préparation de la composition, on mélange intimement, par exemple dans un malaxeur Banbury, le polymère, la charge, l'alcoxy-silane et d'autres agents d'addition. Pendant ce malaxage, la charge se trouve traitée par l'alcoxy-silane, ce qui résout le problème de la stabilité électrique de cette charge dans l'eau. Un agent durcisseur adéquat, de préférence un peroxyde tertiaire, est ensuite incorporé au mélange pour réaliser une réticulation transversale du polymère lors du durcissement. La composition obtenue à la suite d'un tel durcissement présente des caractéristiques de fonctionnement et des propriétés physiques et électriques supérieures, plus spécialement aux températures élevées, discutées ci-après de façon plus détaillée. Ainsi, par exemple, il est possible de préparer des compositions durcies selon l'invention qui possèdent des résistances de rupture à la traction à 150 °C au moins égales à 56 kg/cm² et des rigidités diélectriques d'au moins 1000 volts pour une épaisseur de 0,0254 mm, ce qui permet de les utiliser pour fabriquer facilement des isolements relativement minces,

par exemple de 0,4 mm, pour des fils en évitant la nécessité de prévoir une tresse ou une gaine.

Quand on le désire, le polyéthylène est utilisable seul ou conjointement avec un ou plusieurs autres polymères, mais ceci dépend largement des exigences en ce qui concerne le produit final. Ainsi, la composition peut comprendre un constituant contenant de l'éthylène choisi parmi le groupe constitué par le polyéthylène, des mélanges de polyéthylène et d'autres polymères, et des copolymères d'éthylène avec d'autres substances polymérisables. Un copolymère d'éthylène améliore généralement la travaillabilité de la composition et facilite en outre une meilleure interaction charge-polymère ou améliore la tolérance à l'égard de la charge, ce qui aboutit à l'obtention d'un produit possédant des propriétés électriques et une résistance mécanique améliorée. Entre autres substances utilisables pour constituer des copolymères avec l'éthylène, on peut citer notamment acétate de vinyle, acrylate d'éthyle, butène-1; il convient que le copolymère contienne en poids de 75 à 90 % d'éthylène, le reste étant constitué par l'autre substance polymérisable. Par comparaison avec un homopolymère d'éthylène, le monomère copolymérisable tel que de l'acétate de vinyle confère au constituant du type copolymère une travaillabilité et des vitesses de durcissement supérieures, et par conséquent, le mélange isolant peut être traité ou fabriqué à des vitesses relativement grandes. Il est également important que l'utilisation d'un copolymère améliore considérablement la tolérance à l'égard d'une charge, ce qui permet d'augmenter la proportion de charge incorporée à la composition isolante. Il en résulte que la composition durcie est caractérisée par une amélioration marquée de ses propriétés électriques et de sa ténacité. La proportion d'éthylène dans le copolymère utilisé modifie les propriétés du produit final, et l'on peut donc la faire varier pour obtenir les résultats désirés. En vue de certaines applications, et plus spécialement pour des isolements à parois minces ne comportant ni tresse ni gaine, un copolymère contenant en poids moins d'environ 75 % d'éthylène monomère ne possède pas des propriétés physiques suffisantes, en particulier la résistance de rupture à la traction. D'autre part, quand on désire une meilleure travaillabilité et un durcissement rapide, il convient que le copolymère ne contienne pas plus d'environ 90 % d'éthylène. En outre, la tolérance à l'égard de la charge est diminuée par l'accroissement de la proportion d'éthylène monomère. Dans le mode de réalisation préféré, on utilise un copolymère contenant en poids environ de 75 à 90 % d'éthylène et de 25 à 10 % d'acétate de vinyle. On obtient un ensemble équilibré optimum des diverses propriétés avec, par exemple, une composition contenant en poids environ de 80 à 85 % d'éthylène et environ de 20 à 15 % d'acétate de vinyle.

Le polyéthylène ou le copolymère d'éthylène peut être mélangé avec un polymère contenant du chlore,

tel qu'un polyéthylène chloré, un polyéthylène chloro-sulfoné, du poly(chlorure de vinyle), pour améliorer les propriétés de lente transmission de la flamme de la composition. Il est connu que les propriétés de ralentissement de transmission d'une flamme de compositions polyéthyléniques peuvent être améliorées par utilisation d'un polymère contenant du chlore, et les compositions peuvent contenir en poids jusqu'à environ 35 % de chlore sur la base du poids total de tous les polymères présents. Une teneur plus élevée en chlore peut affecter défavorablement les propriétés mécaniques de la composition, et plus spécialement la résistance de rupture à la traction; de plus, elle n'est pas économique. La proportion de chlore dépend du degré de ralentissement de transmission d'une flamme que l'on désire conférer au produit final, mais pour des isollements en paroi relativement mince et ne comportant ni tresse ni gaine, la teneur en chlore peut être aussi basse qu'environ 2 % en poids et conférer encore un retard suffisant de transmission d'une flamme. En général, un isollement réalisé conformément à la présente invention contient en poids de 2 à 8 % de chlore sur la base du poids total des polymères présents, et de préférence d'environ 3 à 5 % en poids. Le polymère contenant du chlore est relativement plus coûteux que le polyéthylène, et il est donc désirable d'utiliser la plus basse teneur en chlore possible conférant toutefois un retard suffisant de transmission d'une flamme pour satisfaire aux exigences des normes spécifiées par les Underwriter's Laboratories. La résistance de rupture à la traction du produit final est généralement augmentée par une proportion accrue du polymère ou copolymère non-chloré, mais on utilise une teneur minimum en chlore d'environ 2 % en poids sur la base des polymères totaux présents pour conférer au produit la propriété désirée de retard de transmission d'une flamme. On peut donc faire varier dans les intervalles sus-spécifiés les proportions de divers ingrédients pour obtenir les propriétés mécaniques et les caractéristiques de fonctionnement désirées de la part d'une composition isolante.

Une charge adéquate choisie parmi le groupe constitué par silicate d'aluminium, oxyde d'aluminium, silicate de calcium, silicate de magnésium et des mélanges de ces substances est incorporée aux substances polymères. La charge utilisée lors de la mise en œuvre de l'invention peut contenir certaines impuretés inertes, typiquement des oxydes métalliques, dont la proportion en poids peut représenter jusqu'à environ 5 % de la charge. Ces substances de charge sont bien connues et facilement disponibles sur le marché, et le type de charge utilisé dépend largement des propriétés désirées pour le produit final; sa détermination est du domaine de la compétence du spécialiste. Ces substances de charge sont typiquement calcinées pour abaisser la teneur en humidité jusqu'à moins de 0,5 % en poids, et leur granulométrie correspond

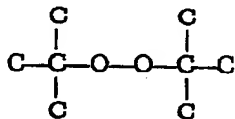
à la présence de particules de l'ordre de 2 microns de diamètre avec un poids spécifique d'environ 2,5 à 2,8. On peut toutefois utiliser comme charge un silicate de magnésium possédant une structure en plaquettes d'une dimension maximum de 6 microns, possédant avantageusement une surface développée spécifique de 18 à 20 m²/g déterminée par la méthode BET d'absorption d'un gaz, et un poids spécifique d'environ 2,7 à 2,8. Cette charge au silicate de magnésium est particulièrement intéressante dans des isollements en paroi mince ne comportant ni tresse ni gaine, et est vendue par la Sierra Talc Company sous la dénomination commerciale de « Mistron Vapor Talc ».

La fonction de charges dans une composition isolante à base de polymère est bien connue. D'abord, une charge renforçante améliore les propriétés de résistance physique de la composition, y compris, par exemple, la résistance de rupture à la traction et la résistance à l'écoulement plastique aux températures élevées. En outre, la charge améliore le retard de transmission d'une flamme et la rigidité diélectrique du produit durci. On peut donc faire varier la proportion de charge incorporée à la composition selon les propriétés désirées de la part du produit durci. Toutefois, dans une composition utilisant un copolymère de l'éthylène, la tolérance de la composition à l'égard de la charge est considérablement accrue, et il est donc possible de faire varier la teneur de charge dans un intervalle relativement élargi. La teneur de charge peut être comprise entre environ 25 et 45 % du poids de la composition, et de préférence entre environ 30 et 40 % en poids. Quand on utilise des proportions inférieures au minimum spécifié, la composition durcies ne possède pas les propriétés physiques désirées telles que résistance de rupture à la traction et résistance à la déchirure. La proportion maximum de charge incorporable à la composition à base de polyéthylène dépend de l'interaction charge-polymère. Généralement, pour une composition à base de polyéthylène, il est possible d'introduire jusqu'à environ 33 % en poids de charge, mais avec un copolymère tel qu'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, il est possible d'accroître la proportion de charge renforçante jusqu'à environ 45 % en poids. Il est ainsi possible de produire une composition possédant des propriétés physiques et des caractéristiques de fonctionnement supérieures, plus spécialement aux températures élevées.

La charge est traitée par un alcoxy-silane qui est de préférence choisi parmi le groupe constitué par un alcoyl (inférieur) alcoxy-silane, alcényl-alcoxy-silane et alcynyl-alcoxy-silane. Des silanes halogénés, tels que les chloro-silanes, sont indésirables en raison de leur activité corrosive et de leurs effets nuisibles sur les propriétés électriques. Lors de la mise en œuvre de l'invention, la charge et l'alcoxy-silane sont ajoutés séparément à la substance polymère, et l'on malaxe le mélange par exemple dans un malaxeur Banbury. Pendant ce malaxage, il semble

que l'alcoxy-silane forme un revêtement sur les particules de charge ou interagit avec la charge, ce qui facilite apparemment une interaction charge-polymère. On traite la charge par environ 0,2 à 3 % en poids d'alcoxy-silane. Un excès d'alcoxy-silane agit apparemment à la manière d'un plastifiant, qui par conséquent, apparaît dégrader la résistance de rupture à la traction et les propriétés électriques de la composition durcie, et doit donc être évité. Parmi les alcoxy-silanes adéquats figurent, par exemple : méthyl-éthoxy-silane, méthyl-tris(2-méthoxy-éthoxy)silane, diméthyl-diéthoxy-silane, allyl-triméthoxy-silane, et des vinyl-silanes tels que vinyl-tris(2-méthoxy-éthoxy)silane, vinyl-triméthoxy-silane, et vinyl-triéthoxy-silane.

Un agent durcisseur approprié est incorporé au mélange au cours de l'opération de malaxage. Lors de l'opération typique de malaxage mise en œuvre en utilisant par exemple un malaxeur à caoutchouc à deux cylindres ou un malaxeur Banbury, on ajoute d'abord les substances polymères, puis la charge et tous autres agents d'addition tels que anti-oxygène, stabilisant, pigment, etc., et enfin l'agent durcisseur. On effectue le malaxage dans un intervalle de température assez élevé pour rendre le mélange suffisamment plastique pour se travailler, mais inférieur à la température de réaction ou de décomposition de l'agent durcisseur, afin que ledit agent durcisseur ne se décompose pas, ce qui provoquerait au moins partiellement un durcissement ou une réticulation transversale du mélange à base de polymère pendant le cycle normal de malaxage. Il est avantageux que l'agent durcisseur utilisé soit un peroxyde, de préférence un peroxyde tertiaire, caractérisé par la présence d'au moins une unité dont la structure correspond à la formule suivante :



qui se décompose à une température supérieure à 130 °C. L'utilisation de ces agents durcisseurs du type peroxyde pour réaliser la réticulation transversale de composés polymères est convenablement décrite dans les deux brevets des Etats-Unis d'Amérique, n° 3.079.370 et 2.888.424. Un autre type intéressant d'agents durcisseurs comprend les composés diperoxy acétyléniques de hauts poids moléculaires décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique, n° 3.214.422.

La proportion utilisée d'agent durcisseur du type peroxyde dépend largement des propriétés mécaniques désirées de la part du produit durci, par exemple résistance à la traction à chaud. Un intervalle compris entre environ 0,5 et 10 parties en poids (p. en p.) de peroxyde pour 100 p. du polymère total contenu dans la composition permet de satisfaire à la plupart des exigences, et la proportion

habituelle est de l'ordre de 3 à 4 p. de peroxyde. Lors d'une opération de production typique utilisant un peroxyde tertiaire comme agent durcisseur, on effectue le malaxage à une température comprise entre environ 100 et 130 °C, et de préférence entre 110 et 120 °C. Si l'on effectue le malaxage à une température notablement supérieure au maximum sus-spécifié, le peroxyde se décompose en provoquant un durcissement prématuré d'au moins une portion des composés polymères. En conséquence, le mélange sera difficile à fabriquer et le produit final présentera une surface irrégulière ou rugueuse. Le mélange résultant subit ultérieurement des opérations de fabrication telles que par extrusion pour constituer un revêtement isolant sur des fils métalliques ou des câbles. Le produit fabriqué est ensuite durci, par exemple par mise en œuvre d'un traitement classique de durcissement par chauffage à la vapeur d'eau à une température d'environ 204 à 210 °C et sous une surpression de 17,5 kg/cm².

Ci-après sont donnés différents exemples, bien entendu non limitatifs, de mise en œuvre de l'invention.

Exemple 1. — On prépare une composition isolante en travaillant dans un malaxeur Banbury 91,6 p. d'un copolymère comprenant en poids 83 % de polyéthylène et 17 % d'acétate de vinyle, plus 8,4 p. de polyéthylène chloré, 0,9 p. de stéarate de calcium comme lubrifiant, 2,8 p. d'un stabilisant au plomb, 3,7 p. d'un pigment colorant et 1,5 p. de polytriméthyl-dihydroquinoléine comme anti-oxygène, à une température de malaxage d'environ 93 à 121 °C jusqu'à ce que le mélange forme une bande sur le cylindre du malaxeur. On ajoute alors comme charge 72,5 p. d'un silicate de magnésium vendu sous la dénomination commerciale « Mistron Vapor Talc » et 0,9 p. de vinyl-tris(2-méthoxy-éthoxy)silane et l'on continue à malaxer jusqu'à ce que le mélange soit sensiblement homogène. Aussitôt que la composition devient uniforme sur le malaxeur, et la température étant réglée jusqu'à environ 104 à 110 °C, on ajoute 3,2 p. de peroxyde de di-*a*-cumyle que l'on incorpore à la composition comme on l'avait fait pour les agents d'addition précédents. La composition malaxée est ensuite détachée du malaxeur, refroidie jusqu'à la température ambiante ordinaire, granulée par mise en œuvre de moyens classiques, puis utilisée pour alimenter un extrudeur classique pour former un revêtement isolant sur un fil conducteur métallique.

La composition malaxée est extrudée à une épaisseur de paroi de 0,4 mm sur un conducteur plein de 1,02 mm de diamètre, avec une vitesse d'extrusion ajustée de façon à donner un temps de séjour de quinze à vingt secondes pour le durcissement dans une chambre à vapeur d'eau maintenue à environ 204 °C sous une surpression de 17,5 kg/cm².

Le produit ainsi obtenu est évalué en le comparant à un fil normal revêtu de néoprène avec une paroi de néoprène de 0,8 mm d'épaisseur sur un

conducteur plein de 1,02 m de diamètre. Les résultats d'essais indiqués dans le tableau suivant illustrent les excellentes caractéristiques de comportement du produit faisant l'objet de l'invention, et prouvent

à de nombreux égards un comportement supérieur ou équivalent pour un isolement sur fil avec une épaisseur de paroi égale à la moitié de celle nécessaire pour le néoprène.

TABEAU I

	Produit selon l'invention	Néoprène
Epaisseur de paroi en mm	0,4	0,8
Propriétés physiques initiales		
Résistance de rupture à la traction en kg/cm ²	195,5	109,0
Allongement %	210	600
Propriétés physiques à 150 °C		
Résistance de rupture à la traction en kg/cm ²	83,0	28,5
Allongement %	140	350
Flamme horizontale Underwriter's Laboratories		
Distance brûlée en mm	±50,8	±25,4
Particules enflammées tombant	néant	néant
Ecoulement plastique à 135 °C		
En kilovolts jusqu'à défaillance	20,1	18,3
Rigidité diélectrique		
Volts pour une épaisseur de 0,0254 mm dans l'eau à température ambiante	1 250	600
Résistance d'isolement		
En mégohms sur une longueur de 304,8 mètres, vingt heures à 15,6 °C	3 192	139
A 15,6 °C après sept jours dans l'eau à 75 °C	4 456	46
Ozone, concentration 0,03 %, mandrin 6,35 mm	Pas de fissure après trois mois	Défaillance dans les trois heures
Absorption mécanique d'eau, en mg/cm ²	0,78	19,5
Viellissement par la chaleur - Allongement		
Dix-sept jours à 136 °C, % de valeur initiale	58	fragile
Quatre-vingt-dix jours à 113 °C, % de valeur initiale	74	fragile

L'essai de la flamme horizontale est effectué conformément aux prescriptions des Underwriter's Laboratories, *Standards for Safety, Rubber Insulated Wires and Cables*, U.L. 44, 6^e édition. Cet essai mesure la vitesse avec laquelle une flamme progresse le long d'un échantillon de fil ou câble terminé et exige qu'il ne tombe pas de gouttes ou particules enflammées à partir de l'échantillon pendant ou après l'application de la flamme d'épreuve. Les résultats de cet essai montrent que pour des applications en parois minces utilisables sur des fils conducteurs dans des équipements de tubes fluorescents d'éclairage, par exemple, le produit isolant faisant l'objet de l'invention donne des résultats satisfaisants.

Dans l'essai d'écoulement plastique, on coupe un échantillon de câble ou de fil de 559 mm de longueur que l'on dénude sur 25,4 mm sur chacune de ses extrémités. On forme avec une tige en laiton poli de 3,175 mm de diamètre un anneau de 31,75 mm de diamètre que l'on suspend au moyen d'un crochet. On forme une boucle du câble dans l'anneau en laiton et l'on serre ensemble les extré-

mités dénudées. La boucle de câble est suspendue à partir de l'anneau en laiton et l'on pend à ladite boucle un poids de 1 361 grammes. On fait ensuite subir à l'ensemble un essai de vieillissement par la chaleur pendant six heures à 135 °C dans une étuve bien ventilée. On refroidit ensuite l'échantillon pendant une heure à la température ambiante ordinaire. On applique une tension en courant alternatif de 6 000 volts pendant une minute entre le conducteur du câble et l'anneau en laiton.

Dans l'essai de rigidité diélectrique, on coupe un échantillon de 610 mm et on le dénude sur une longueur de 25,4 mm à chacune de ses extrémités. On enroule l'échantillon à spires jointives sur un mandrin de 6,35 mm de diamètre, puis on le déroule, et on l'enroule à nouveau mais dans le sens opposé sur le mandrin. On déroule ensuite l'échantillon à partir du mandrin et on l'immerge dans de l'eau du robinet à une température de 20 à 25 °C, de façon telle que les extrémités dénudées des conducteurs soient hors de l'eau. On applique une tension en courant alternatif de 6 000 volts entre le conducteur du câble et l'eau pendant une minute.

On conduit l'essai de résistance d'isolement conformément aux prescriptions de la norme n° 44 des Underwriter's Laboratories, *Standards for Insulated Wires and Cables*, 6^e édition, 1961. Conformément à cette norme, on immerge 15,24 mètres de fil dans de l'eau maintenue à 15,6 °C pendant vingt heures et l'on mesure la résistance électrique, puis dans de l'eau à 75 °C pendant sept jours, puis on refroidit à 15,6 °C et l'on mesure à nouveau la résistance électrique. Cet essai est important car il révèle la stabilité de l'isolement à l'égard de l'humidité, et les résultats prouvent le comportement supérieur du nouveau produit faisant l'objet de la présente invention.

L'essai à l'ozone est prescrit par l'I.P.C.E.A. dans la norme n° S-19-81, paragraphe 68, 5^e édition, janvier 1964. Les éprouvettes sont observées à la fin d'une période d'essai de trois heures; on constate une défaillance de l'éprouvette à isolement en néoprène qui présente une notable fissuration, tan-

dis que le produit selon l'invention n'est pas fissuré, même après trois mois.

Dans l'essai d'absorption mécanique d'eau, effectué conformément aux prescriptions de la norme n° 44 des Underwriter's Laboratories, *Rubber Insulated Wires and Cables*, appendice A-2, 6^e édition, mai 1961, le fil est immergé sept jours dans de l'eau à 70 °C. Ici encore, le comportement du produit élaboré conformément à l'invention se révèle supérieur.

L'essai de vieillissement par la chaleur est effectué conformément aux prescriptions de la norme n° 44 des Underwriter's Laboratories, *Rubber Insulated Wires and Cables*, 6^e édition, 1961. L'isolement du fil établi conformément à l'invention subit favorablement l'essai, et est reconnu utilisable en service continu à 105 °C.

Exemple 2. — En opérant sensiblement de la manière décrite dans l'exemple 1, on prépare deux échantillons A et B selon les formules suivantes :

Constituant	Echantillon A	Echantillon B
Polyéthylène (faible densité)	100	100
Polytriméthylhydroquinoléine (anti-oxygène)	1,75	1,75
Noir de carbone thermique (pigment colorant)	5	5
Silicate d'aluminium (charge)	50	50
Méthyl-tris(2-méthoxy-éthoxy)silane	0,5	—
Vinyl-tris(2-méthoxy-éthoxy)silane	—	0,5
Peroxyde de di- α -cumyle	3,2	3,2

Le silicate d'aluminium servant de charge est vendu sous la dénomination commerciale « Whitex Clay » par la Freeport Kaolin Co., et possède des propriétés sensiblement telles que décrites ci-dessus.

On prépare en outre un échantillon-témoin de la même manière et selon la même formule, à l'exception du fait que l'on n'incorpore pas d'éthoxy-silane au mélange.

Chacune des trois compositions malaxées est extrudée à une épaisseur de paroi de 1,2 mm sur un conducteur plein de 1,628 mm de diamètre. On procède ensuite sur les échantillons à des essais de stabilité électrique à l'état mouillé en mesurant la résistance d'isolement (RI), la capacitance inductive spécifique (CIS) et le facteur de puissance (FP). Toutefois, les essais pour la CIS et le FP conformément aux spécifications de l'I.P.C.E.A. (sus-mentionnées) sont modifiées pour utiliser un enroulement de 15,24 mètres à la place d'un enroulement de 3,05 mètres et sont poursuivis pendant plusieurs semaines. On mesure aussi la CIS et le FP pour l'échantillon A et pour le témoin à 10 volts et 1 000 cycles, tandis que l'échantillon B est mesuré dans des conditions plus sévères à 80 volts par épaisseur de 0,0254 mm et à 60 cycles. Dans le tableau II ci-après, les résultats montrent la supériorité des compositions établies conformément à l'invention.

TABLEAU II

Stabilité électrique à l'état mouillé.

Temps	RI (mégohms/ 304,8 mètres)	CIS	FP %
<i>Echantillon A.</i>			
1 semaine	4 700	2,80	0,65
5 semaines	7 400	2,81	0,54
8 semaines	9 600	2,81	0,49
10 semaines	10 500	2,81	0,48
<i>Echantillon B.</i>			
1 semaine	10 714	2,63	0,99
5 semaines	5 331	2,67	0,95
8 semaines	3 409	2,67	0,99
10 semaines	2 586	2,69	1,04
<i>Echantillon-témoin.</i>			
1 jour	50 000	5,3	10,2
1 semaine	95	5,78	5,4
2 semaines	16	5,83	4,8
3 semaines	3,6	5,86	4,7
4 semaines	1,3	5,89	4,8

Les résultats de ces essais révèlent la dégradation extrêmement rapide de la résistance d'isolement de l'échantillon-témoin, et l'excellent comportement des échantillons préparés conformément à la présente invention.

Résumé

L'invention a pour objet, principalement :

- 1° Une composition durcissable comprenant :
 - a. Une substance polymère choisie parmi le groupe constitué par le polyéthylène, des mélanges de polyéthylène polymères, ou des copolymères d'éthylène et d'autres substances polymérisables;
 - b. Un agent durcisseur pour réaliser une réticulation transversale de ladite substance polymère; et
 - c. Une charge choisie parmi le groupe constitué par silicate d'aluminium, oxyde d'aluminium, silicate de calcium, silicate de magnésium et des mélanges de ces substances, traitée par un alcoxy-silane.
- 2° Une composition selon 1°, dans laquelle ladite substance polymère est du polyéthylène.
- 3° Une composition selon 1°, dans laquelle ladite substance polymère est un copolymère comprenant de l'éthylène et de l'acétate de vinyle.
- 4° Une composition selon 1° dans laquelle ladite substance polymère comprend un mélange de polyéthylène et d'un polymère contenant du chlore.
- 5° Une composition selon 4°, dans laquelle ledit polymère contenant du chlore est un polyéthylène chloré.
- 6° Une composition selon l'un quelconque des points précédents, dans laquelle ladite charge est traitée par environ 0,2 à 3 % en poids dudit alcoxy-silane.
- 7° Une composition selon 6°, dans laquelle ledit

alcoxy-silane est un vinyl-silane.

8° Une composition durcissable comprenant :

- a. Un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant en poids environ de 75 à 90 % de polyéthylène;
 - b. Un polyéthylène chloré en quantité suffisante telle que la teneur en chlore soit comprise entre environ 2 et 8 % en poids sur la base du poids combiné dudit copolymère et dudit polyéthylène chloré;
 - c. Une charge constituée essentiellement par du silicate de magnésium possédant une structure en plaquettes en particules d'une dimension n'excédant pas 6 microns et traitée par environ 0,2 à 3 % en poids d'un vinyl-silane; et
 - d. Environ 0,5 à 10 parties en poids de peroxyde de di- α -cumyle pour 100 parties en poids desdits copolymère et polyéthylène chloré.
- 9° Une composition selon 8°, dans laquelle le mélange contient en poids de 80 à 85 % de polyéthylène, et ladite teneur en chlore est d'environ 3 à 5 % en poids.
- 10° Le produit obtenu par réticulation transversale d'une composition selon l'un quelconque des points 1° à 9°.
- 11° Un conducteur ou câble électrique qui comprend une âme métallique et un isolement thermodurcissable entourant ladite âme, cet isolement comprenant le produit selon 10°.

Société dite :

GENERAL ELECTRIC COMPANY

Par procuration :

PLASSERAUD, DEVANT, GUTMANN, JACQUELIN,
LEMOINE

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15e).